

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : - C08F 2/22	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/29451 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. Mai 2000 (25.05.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/08790 (22) Internationales Anmeldedatum: 16. November 1999 (16.11.99) (30) Prioritätsdaten: 198 52 784.5 16. November 1998 (16.11.98) DE 199 34 519.8 22. Juli 1999 (22.07.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E.V. [DE/DE]; Hofgartenstrasse 8, D-80539 München (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ANTONIETTI, Markus [DE/DE]; Am Luchgraben 12, D-14558 Bergholz-Rehbrücke (DE). LANDFESTER, Katharina [DE/DE]; Siemensstrasse 19, D-14482 Potsdam (DE). (74) Anwälte: WEICKMANN, H. usw.; Kopernikusstrasse 9, D-81679 München (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: OSMOTIC STABILIZATION OF MINI-EMULSIONS AND MICRO-EMULSIONS AND THE USE THEREOF IN THE PRODUCTION OF HYBRID NANOPARTICLES (54) Bezeichnung: OSMOTISCHE STABILISIERUNG VON MINI- UND MIKROEMULSIONEN UND DEREN ANWENDUNG ZUR HERSTELLUNG VON NANOHYBRIDPARTIKELN (57) Abstract <p>The invention relates to a method for stabilizing micro-emulsions or mini-emulsions that are constituted by an organic phase and an aqueous phase, using a surfactant and a hydrophobic substance that generates an osmotic pressure. The invention also relates to a method for producing multi-phase hybrid nanoparticles by polymerizing micro-emulsions and mini-emulsions.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Stabilisierung von Mikro- oder Miniemulsionen, die aus einer organischen Phase und einer wässrigen Phase gebildet sind, unter Verwendung eines Tensids und einer hydrophoben, einen osmotischen Druck aufbauenden, Substanz. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von mehrphasigen Nanohybridpartikeln durch Polymerisation von Mikro- oder Miniemulsionen.</p>		

1

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Osmotische Stabilisierung von Mini- und Mikroemulsionen und deren Anwendung zur Herstellung von Nanohybridpartikeln

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Stabilisierung von Mikro- oder Miniemulsionen, die aus einer organischen Phase und einer wässrigen Phase gebildet sind, unter Verwendung eines Tensids und einer hydrophoben
10 inerten Substanz. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von mehrphasigen Nanohybridpartikeln durch Polymerisation von Mikro- oder Miniemulsionen.

15 Mini- und Mikroemulsionen sind Dispersionen aus Wasser, einer Ölphase und einem oder mehreren oberflächenaktiven Tensiden, bei denen ungewöhnlich kleine Tröpfchengrößen realisiert werden. Bei Mikroemulsionen liegt die mittlere Tröpfchengröße im Bereich von 5 bis 50 nm, bei Miniemulsionen im Bereich von 50 bis 500 nm. Dabei gelten
20 Mikroemulsionen als thermodynamisch stabil, während die Miniemulsionen als metastabil angesehen werden. Beide Arten von Dispersionen finden in der Technik breite Anwendung und können z.B. für Reiniger, in Kosmetik- und Körperpflegeprodukten, aber auch für organische und anorganische Polymerisationsreaktionen eingesetzt werden.

25 Die Stabilität von Mini- und Mikroemulsionen kann durch Zugabe von sogenannten "Cotensiden" verbessert werden, die sich nur in der Ölphase bzw. in der tensidischen Grenzschicht lösen. Als technisch nützliche Cotenside wurden neben klassischen grenzflächenaktiven Verbindungen wie Cetylalkohol auch der Kohlenwasserstoff Hexadecan (Ugelstad et al., J.
30 Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 111 (1973), 503; Choi et al., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 23 (1985), 2973; Delgado et al., J. Polym. Sci., Poly. Sci. Ed. 24 (1986) 861), Dodecylmercaptan (Mouran et al., J. Polym. Sci.

Polym. Chem. 34 (1996), 1073) bzw. langkettige polymerisierbare Alkylmethacrylate (Chern und Chen, Colloid Polym. Sci. 275 (1997), 546) oder der Farbstoff Blue 70 (Chern et al., Polymer 39 (1998), 3767-3777) eingesetzt. Es wurde ebenfalls gezeigt, daß kleine Mengen an
5 hochmolekularem Polystyrol einen stabilisierenden Einfluß auf Styrol-Miniemulsionen haben (Miller et al., Macromolecules 28 (1995), 2754).

Derzeit wird angenommen, daß die Stabilisierung der Miniemulsionen durch das Cotensid über eine Einlagerung von langkettigen Verbindungen in die
10 Grenzschicht zwischen Öl- und Wasserphase erfolgt (Miller et al., Macromolecules 28 (1995), 2772).

Die Polymerisation in Mikroemulsionen wurde vor kurzem in mehreren Übersichtsartikeln zusammenfassend beschrieben (Antonietti et al.,
15 Macromol. Chem. Phys. 196 (1995), 441 und Candau in "Polymerisation in Organized Media", C. M. Palios, Hrsg., Gordon Science Publ., Philadelphia 1992). Im Prinzip geeignet, außerordentlich kleine Partikel und Saatlatices herzustellen, ist das jetzige Problem der Polymerisation in
20 Mikroemulsionen darin zu sehen, daß die Primärtröpfchen im Verlauf der Reaktion stark anwachsen. Dadurch entsteht ein sehr ungünstiges Partikelgrößen/Tensidmengenverhältnis, d.h. man braucht unverhältnismäßig viel Tensid in solchen Ansätzen, so daß ein technischer Einsatz im Moment noch ausgeschlossen ist. Auch hier besteht daher der Wunsch, zu stabileren feinteiligeren und in Bezug auf das Tensid effektiveren Mikroemulsionen zu
25 kommen.

Die bisher zur Stabilisierung von Miniemulsionen verwendeten Cotenside zeigen jedoch erhebliche Nachteile. So führen Hexadecan bzw. Cetylalkohol zu unangenehmen Nebenerscheinungen bei der Verfilmung von aus den
30 Miniemulsionen hergestellten Polymerlatices, z.B. Abscheiden einer Fettschicht bzw. Geruchskontamination. Langkettige Alkylmethacrylate bzw. Dodecylmercaptan greifen wiederum in das Polymerisationsgeschehen

- 3 -

ein und können die Produkteigenschaften negativ verändern. Darüber hinaus basieren die bisherigen Methoden zur Stabilisierung von Mini- oder Mikroemulsionen auf Erkenntnissen, die unter spezifischen experimentellen Bedingungen gewonnen wurden und nicht auf andere Situationen übertragbar sind.

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe bestand somit darin, ein neues allgemeines Verfahren zur Bereitstellung von Mini- oder Mikroemulsionen mit verbesserter Stabilität bereitzustellen. Eine weitere Aufgabe der Erfindung bestand darin, ein Verfahren zur Herstellung von Nanohybridpartikeln durch Polymerisation von Mini- und Mikroemulsionen bereitzustellen.

Ein erster Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Stabilisierung von Mikro- oder Miniemulsionen umfassend eine Ölphase, die polymerisierbare Monomere oder Gemische von polymerisierbaren Monomeren enthält, und eine wässrige Phase unter Verwendung eines oberflächenaktiven Tensids und einer hydrophoben inerten Substanz, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß man als hydrophobe inerte Substanz eine oder mehrere wasserunlösliche Verbindungen derart einsetzt, daß eine osmotisch stabilisierte Mini- oder Mikroemulsion entsteht, mit der Maßgabe, daß die wasserunlöslichen Verbindungen verschieden sind von Hexadecan, Cetylalkohol, Dodecylmercaptan, langkettigen Alkylmethacrylaten und dem Farbstoff Blue 70.

Durch Neutronenstreuungsexperimente wurde gefunden, daß - im Gegensatz zur herrschenden Meinung des Standes der Technik - die hydrophoben inerten Substanzen bzw. "Cotenside" keineswegs an der Grenzschicht zwischen Öl- und Wasserphase aktiv werden. Damit erwiesen sich die klassischen Interpretationen der durch den Einsatz von Cotensiden verursachten Wirkungen als falsch und es steht der Weg zu einer neuen Klasse von

- 4 -

Dispersionen offen, nämlich den osmotisch stabilisierten Mini- und Mikroemulsionen.

Die Ölphase der Mikro- oder Miniemulsion enthält polymerisierbare
5 Monomere oder Gemische von polymerisierbaren Monomeren. Diese
Monomere können durch Polyreaktionen zu Polymeren umgesetzt werden.
Ein Beispiel für Polyreaktionen sind Polymerisationen, d.h. ohne Abspaltung
von Nebenprodukten stufenlos verlaufende Polyreaktionen, z.B. die
Herstellung von Acryl- oder/und Styrolpolymeren oder Copolymeren aus
10 entsprechenden Monomeren oder Monomergemischen.

Ein weiteres Beispiel für Polyreaktionen sind Polyadditionsreaktionen, die
ohne Abspaltung von Nebenprodukten in Stufen verlaufen, z.B. die
Herstellung von Polyurethanen aus multifunktionellen Hydroxyverbindungen
15 und multifunktionellen Isocyanaten, die Herstellung von Polyharnstoffen aus
multifunktionellen Aminen und multifunktionellen Isocyanaten und die
Herstellung von Polyepoxiden aus multifunktionellen Epoxiden mit multifunk-
tionellen Aminen, Thiolen oder/und Hydroxyverbindungen.

20 Zu den Polyreaktionen zählen auch Polykondensationsreaktionen, die in
Stufen unter Abspaltung von Nebenprodukten ablaufen, beispielsweise
Unipolykondensationen, die unter Beteiligung eines einzigen Monomeren
ablaufen, z.B. einer Hydroxycarbonsäure oder einer Aminosäure, oder bei
denen zwei verschiedene Monomere beteiligt sind, z.B. die Herstellung von
25 Polyamiden aus multifunktionellen Carbonsäuren und multifunktionellen
Aminen oder die Herstellung von Polyestern aus multifunktionellen
Carbonsäuren und multifunktionellen Hydroxyverbindungen. Ein weiteres
Beispiel für Polykondensationsreaktionen sind Copolykondensationen, bei
denen mehr als zwei verschiedene Monomere beteiligt sind. Auch andere
30 Polymere können durch Polykondensation aus den entsprechenden
Monomeren hergestellt werden, z.B. Polyimide, Polycarbonate, Amidoplaste,
Phenoplaste, Polysulfide oder Harnstoffharze.

- 5 -

Zur Herstellung der Emulsion werden die Komponenten der Ölphase und der Wasserphase sowie das verwendete Tensid und die hydrophobe inerte Substanz in einem geeigneten Reaktionsgefäß vorgelegt. Dann wird nach bekannten Methoden, beispielsweise durch Ultraschallbehandlung eine Emulsion erzeugt. Die Mengen an Tensid und hydrophober inerter Substanz werden so eingestellt, daß eine stabilisierte Emulsion mit vorbestimmter Teilchengröße erhalten wird. Durch Zusatz der wasserunlöslichen Substanz wird in der Ölphase, die üblicherweise die disperse Phase der Emulsion ist, ein osmotischer Druck aufgebaut, der dem durch die Oberflächenspannung der Tröpfchen aufgebauten Kapillar- oder Kelvin-Druck entgegenwirkt. Dies hat zur Folge, daß eine Ostwald-Reifung der Tröpfchen verzögert oder vermieden wird. Vorzugsweise ist die resultierende Emulsion das Produkt eines thermodynamischen Gleichgewichts, das durch eine effektive Druckbalance beschrieben wird. So können vom System auch Grenzflächen-
spannungen realisiert werden, die weit oberhalb der Gleichgewichts-
sättigungsspannung liegen (nicht vollständige Oberflächenbedeckung), d.h. das System kann das zusätzlich vorhandene oberflächenaktive Tensid (z.B. ein klassisches anionisches, kationisches, amphotheres oder nichtionisches Tensid) weit effektiver zur Stabilisierung der Grenzfläche als bei einer nicht osmotisch stabilisierten Emulsion nutzen. Die erfindungsgemäße osmotische Stabilisierung von Mini- und Mikroemulsionen erlaubt somit erstmals gezielte Vorhersagen, über die benötigten Mengen an hydrophoben inerten Substanzen und Tensiden, die zur Herstellung stabilisierter Emulsionen mit gewünschten Partikelgrößen benötigt werden.

Die Vorteile der osmotischen Stabilisierung bestehen darin, daß metastabile Miniemulsionen zu thermodynamischen stabilen Miniemulsionen werden, Mikroemulsionen weitaus feinteiliger und gegen Polymerisation stabiler hergestellt werden können und daß generell Emulsionen mit einer breiten Variation von Partikelgrößen und geringer Polydispersität erhältlich sind.

- 6 -

Durch die vorliegende Erfindung werden auch Verfahren zur Polymerisation bzw. Polykondensation in Mini- oder Mikroemulsionen bereitgestellt, bei denen eine polymerisierbare Ölphase durch Zugabe von wasserunlöslichen Verbindungen osmotisch stabilisiert wird. Dies hat zur Folge, daß die durch
5 Polymerisation bzw. Polykondensation aus den Emulsionen entstehenden Polymerlatices in erheblicher feinerer und gleichmäßigerer Form erzeugt werden können.

Die notwendige Menge wasserunlöslicher Verbindungen kann dabei aus
10 ihrem Molekulargewicht, der gewünschten Partikelgröße der Emulsion, der Restwasserlöslichkeit der hydrophoben inerten Verbindung sowie dem notwendigen osmotischen Druck berechnet werden. Sie wird vorzugsweise so gewählt, daß ein bei der gewünschten Partikelgröße für eine Stabilisierung der Emulsion ausreichender osmotischer Druck gebildet wird, der
15 vorzugsweise im wesentlichen dem durch die Oberflächenspannung der Emulsionströpfchen hervorgerufenen Kelvin-Druck entspricht. Im allgemeinen liegt die Menge hydrophober Verbindungen zwischen 0,1 und 40 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion.

20 Erfindungsgemäß sind wasserunlösliche Verbindungen geeignet, die sich mit der Ölphase mischen und eine Wasserlöslichkeit von vorzugsweise weniger als $5 \cdot 10^{-3}$ g/l, insbesondere weniger als $5 \cdot 10^{-5}$ g/l, besonders bevorzugt weniger als $5 \cdot 10^{-6}$ g/l und am meisten bevorzugt weniger als $5 \cdot 10^{-7}$ g/l bei
25 Raumtemperatur aufweisen. Beispiele hierfür sind Kohlenwasserstoffe, insbesondere volatile und gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe (vorzugsweise Siedepunkt $\leq 200^\circ\text{C}$ bei Normaldruck), z.B. Fluorkohlenwasserstoffe, Silane, Organosilane, Siloxane, langkettige Ester, Öle wie etwa Pflanzenöle, z.B. Olivenöl, hydrophobe Farbstoffmoleküle, verkappte
30 Isocyanate sowie oligomere Polymerisations-, Polykondensations- und Polyadditionsprodukte.

- 7 -

Das erfindungsgemäße Verfahren ist vorteilhaft, da es eine gezielte Auswahl von hydrophoben inerten Verbindungen entsprechend der geplanten Anwendung für die Emulsion ermöglicht. So stehen für Emulsionen, die für pharmazeutische oder kosmetische Zwecke eingesetzt werden, physiologisch verträgliche hydrophobe inerte Verbindungen, z.B. pflanzliche Öle, zur Verfügung. Andererseits können bei einer Emulsion, die polymerisierbare Monomere in der Ölphase enthält, die hydrophoben inerten Verbindungen so ausgewählt werden, daß sie mit dem resultierenden Polymerprodukt kompatibel sind. So können hydrophobe inerte Verbindungen verwendet werden, die eine hohe Volatilität besitzen oder/und in nützlicher Weise bei einer evtl. Weiterverwendung der polymeren Dispersion zum Einsatz kommen, z.B. als Weichmacher (langkettige Ester) bzw. Reaktionspartner (verkappte Isocyanate, Polykondensationsprodukte), so daß sie positiv zur Zielerzielung beitragen können.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Stabilisierung von Mini- und Mikroemulsionen wird insbesondere dann eingesetzt, wenn die Ölphase der Emulsion polymerisierbare Monomere, z.B. organische Monomere wie etwa ethylenisch ungesättigte Verbindungen enthält. Spezifische Beispiele für polymerisierbare organische Monomere sind einfach oder mehrfach ungesättigte Olefine, Styrol, substituierte Styrole, Acrylverbindungen und substituierte Acrylverbindungen sowie Gemische von zwei oder mehreren derartiger Verbindungen.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfaßt vorzugsweise weiterhin eine Polymerisation der osmotisch stabilisierten Mikro- oder Miniemulsion. Aufgrund der Stabilisierung kann die Polymerisation der Emulsion ohne wesentliche Änderung des Teilchendurchmessers erfolgen.

Darüber hinaus eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von mehrphasigen Nanohybridpartikeln, z.B. Polymerpartikeln mit darin verkapselten inerten Feststoffpartikeln, z.B. anorganischen Materialien wie

Metallkolloide, oxidische Partikel wie SiO_2 , TiO_2 , CaSO_4 , CaCO_3 , BaSO_4 , Zeolithe, Eisenoxide wie Fe_2O_3 , ZnO , CuO , CrO_2 , ZrO_2 , Fluor- und Hydroxyapatite und Feinruß, oder organischen Materialien wie kolloidale Farbstoffaggregate. Diese Nanohybridpartikel können beispielsweise als Pigmente, Füllstoffe oder Magnetpartikel eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Feststoffpartikel verkapselt, die eine hydrophobe oder eine hydrophobisierte Oberfläche aufweisen. Die Hydrophobisierung der Oberfläche kann durch Zugabe von Substanzen erfolgen, die eine Monoschicht auf den Feststoffpartikeln bilden können, z.B. langkettige Carbonsäuren. Die Größe der Feststoffpartikel liegt im allgemeinen im Bereich von 0,5 bis 400 nm, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 250 nm und bevorzugt im Bereich von 10 bis 200 nm. Die Größe der Emulsionströpfchen wird der Größe der zu verkapselnden Feststoffpartikel angepaßt.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß durch Polymerisation von Mikro- oder Miniemulsionen insbesondere von osmotisch stabilisierten Mikro- oder Miniemulsionen, eine effiziente Einbettung von Feststoffpartikeln in die Polymerhülle erreicht werden kann. Vorzugsweise werden mindestens 60%, besonders bevorzugt mindestens 80%, noch stärker bevorzugt mindestens 90% und am meisten bevorzugt mindestens 95% der Feststoffpartikel eingebettet. Weiterhin kann durch das erfindungsgemäße Verfahren auch die Bildung von Homopolymerpartikeln, d.h. Bildung reiner Polymerpartikel ohne darin verkapselte Feststoffpartikel, vermieden werden. Die durch Polymerisation erhaltenen Dispersionen können daher homogen verfilmt werden, wobei die resultierenden Filme eine hohe mechanische Stabilität und Säureresistenz aufweisen. Aufgrund der homogenen Verkapselung können die resultierenden Nanohybridpartikel beispielsweise für Farben oder Beschichtungen mit einer hohen coloristischen Effizienz eingesetzt werden.

Der Nachweis der Einkapselung von Feststoffpartikeln in die Polymerpartikel kann mit Hilfe von Transmissions-Elektronenmikroskopie und/oder Ultrazentrifugation erfolgen.

5 Noch ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine osmotisch stabilisierte Mini- oder Mikroemulsion umfassend eine Ölphase, die polymerisierbare Monomere enthält, eine wässrige Phase, ein oder mehrere oberflächenaktive Tenside und eine oder mehrere hydrophobe inerte Verbindungen, die in ausreichender Menge zur osmotischen Stabilisierung der Emulsion
10 vorhanden sind, mit der Maßgabe, daß die hydrophoben Verbindungen verschieden sind von Hexadecan, Cetylalkohol, Dodecylmercaptan sowie langkettigen Alkylmethacrylaten.

Die erfindungsgemäße osmotisch stabilisierte Emulsion hat eine sehr hohe
15 Lagerstabilität. So ist sie vorzugsweise mindestens für 30 Tage und besonders bevorzugt für mindestens 6 Monate bei Raumtemperatur stabil, d.h. der mittlere Tröpfchendurchmesser ist im wesentlichen konstant. Für Polymerisationsreaktionen können jedoch auch Emulsionen mit geringerer Stabilität (z.B. 2 Tage bei Raumtemperatur) eingesetzt werden, falls eine
20 kurzfristige Weiterverarbeitung möglich ist.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft eine Emulsion einer partikulären Ölphase und darin dispergierten Feststoffpartikeln. Aus dieser Emulsion kann eine Zusammensetzung von Nanohybridpartikeln hergestellt werden, umfassend ein Kern aus Feststoffpartikeln
25 verkapselt in einer Hülle eines organischen Polymers. Vorzugsweise sind mehr als 60%, besonders bevorzugt mehr als 80%, noch stärker bevorzugt mehr als 90% und am meisten bevorzugt mehr als 95% der Feststoffpartikel in einer Polymerhülle verkapselt. Weiterhin ist bevorzugt, daß die
30 Zusammensetzung weniger als 40%, besonders bevorzugt weniger als 20%, noch stärker bevorzugt weniger als 10% und am meisten bevorzugt weniger als 5% Homopolymerpartikel enthält.

Weiterhin soll die Erfindung durch die nachfolgenden Beispiele und Figuren erläutert werden. Es zeigen:

- 5 **Figur 1** das Ergebnis von Neutronenstreuungsexperimenten an Mini-emulsionen und daraus hergestellten Polymerlatizes und
- Figur 2** die schematische Darstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Nanohybridpartikeln
- Figur 3** eine elektronenmikroskopische Aufnahme von CaCO_3 enthaltenden Hybridpartikeln.

10

Beispiele

1. Neutronenstreuungsuntersuchungen

15 1.1

1 g deuteriertes Styrol und 40 mg Hexadecan wurden vermischt und einer Lösung von 12 mg Natriumdodecylsulfat (SDS) und 4 ml D_2O zugegeben. Nach einstündigem Rühren wurde die Emulsion für 25 s mit Ultraschall behandelt (Emulsion 1). Emulsion 2 enthielt zusätzlich 80 mg Polystyrol ($M_w = 244500 \text{ g Mol}^{-1}$).

20

Aliquots dieser Emulsionen wurden auf 70°C erhitzt und mit 15 mg $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ versetzt. Nach 3 h war die Polymerisation beendet. Die Produkte wurden Latizes 1 und 2 bezeichnet.

25

Kleinwinkel-Neutronenstreuungsexperimente wurden an den Detektorpositionen 1,1 m, 5m und 20 m des Kleinwinkelinstruments D11 bei ILL, Grenoble durchgeführt. Nähere Angaben zu Instrumenten und zur Datenverarbeitung finden sich bei Lindner in: Modern Aspects of Small-Angle Scattering (Hrsg: H. Brumberger), NATO ASI Series C, Vol. 451, Kluver, Dordrecht, Niederlande, 1993.

30

- 11 -

Die Streuungsintensität wurde durch Kalibrierung mit Wasser auf einer absoluten Skala ermittelt. Die Probe wurde in dem zu ihrer Herstellung verwendeten D₂O bei einer Konzentration von 20% unverdünnt vermessen. Der Streuungsvektor ist als $q = 4\pi/\lambda \times \sin(\Theta/2)$ definiert, wobei λ die Neutronenwellenlänge (0,6 nm \pm 8%) und Θ der Streuwinkel ist. Zur Datenanalyse wurde der Formfaktor eines polydispersen homogenen sphärischen Partikels (Huang et al., Colloid Interf. Sci. 132 (1989), 34; Hayter, in: Physics of Amphiphiles: Micelles, Vesicles and Microemulsions, V. Degiorgio, M. Corti (Hrsg.), North-Holland, Amsterdam, 1985, P.59) an die Skalierungskurve unter Verwendung einer nichtlinearen Kleinstquadrat-Analyse angepaßt.

1.2 Ergebnisse

Durch Verwendung von deuteriertem Styrol und Wasser war die Kleinwinkel-Neutronenstreuung besonders sensitiv für das Tensid (SDS) und das Cotensid (Hexadecan). In Fig. 1 ist das Verhalten der unterschiedlichen Miniemulsionen und Latizes als $I(q)$ gegenüber q dargestellt. Es lassen sich daraus folgende charakteristische Merkmale ableiten:

(1) Bei einem Wert von $q < 0,02 \text{ nm}^{-2}$ zeigen alle Kurven eine q^{-4} Abhängigkeit, was auf ein reines Zweiphasensystem mit scharfen Grenzen hindeutet. Es ist daraus zu folgern, daß das Hexadecan homogen über das gesamte Tröpfchen oder über den gesamten Latexpartikel verteilt ist und keine Anreicherung nahe der Grenzfläche zeigt.

(2) Für alle Latizes tritt ein Peak bei etwa 0.0162 bis 0.0166 nm^{-1} auf, der die Größe der Tröpfchen und Partikel anzeigt. Unter Verwendung des Formfaktors kann aus diesem Peak eine Tröpfchengröße im Bereich von 120 bis 123 nm errechnet werden, was in Einklang mit

- 12 -

dynamischen Lichtstreuungsexperimenten durchgeführt an verdünnten Proben steht.

Besonders bedeutend ist, daß die Position des Peaks konstant bleibt. Die zeigt, daß die Teilchengröße während der Polymerisation unverändert bleibt, d.h. die Polymerisation gibt die ursprünglichen Tröpfchen wider. Die Anwesenheit von Polystyrol führt nicht zu Unterschieden.

- 10 (3) Bei hohen Werten von q sind die Streukurven der Latexteilchen durch einen konstanten Streuungshintergrund gekennzeichnet. Bei den ursprünglichen Miniemulsionen fällt die Kurve hingegen zu Werten mit geringerer Intensität ab. Dieser Unterschied läßt sich dadurch erklären, daß die Verteilung des Hexadecans innerhalb den flüssigen Proben homogen und innerhalb den Latizes leicht heterogen ist. Dies ist darauf zurückzuführen, daß Hexdecan zwar mit Styrol, aber nicht mit Polystyrol mischbar ist.

Beispiele 2 bis 9

20 Polymerisation von osmotisch stabilisierten Miniemulsionen

Ansatz: 6 g Styrol + hydrophobe inerte Substanz (siehe jeweiliges Beispiel)

24 g Wasser

25

6 g Styrol + hydrophobe inerte Substanz wurden zu 24 g Wasser und 72 mg SDS oder 200 mg Di-Cetyltrimethylammonium-Tartrat (CTMA₂-Tartrat) gegeben und bei voller Magnetührstufe eine Stunde gemischt. Mit Hilfe eines Ultraschallstabes (Ultrasonic Disintegrator, Typ: UD-20 von Techpan) und einer Behandlungsdauer von 1 Minute bei Stufe 5 wurde die Miniemul-
30 sion hergestellt. Die Polymerisation fand bei 72°C statt, die Initiierung

- 13 -

erfolgte mit 120 mg $K_2S_2O_8$ oder 100 mg 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid (V50). Reaktionszeit: ca. 3 Stunden.

Bsp.	6 g Styrol + hydrophobe inerte Substanz	Partikelgröße d (nm)	Tensid	Initiator
2	153 mg Decahydronaphthalin	103,0	72 mg SDS	120 mg $K_2S_2O_8$
3	337 mg Octamethylcyclotetrasiloxan	108,7	72 mg SDS	120 mg $K_2S_2O_8$
4	159 mg Tetraethylsilan	100,2	72 mg SDS	120 mg $K_2S_2O_8$
5	572 mg Perfluoromethyl-decalin	89,0	72 mg SDS	120 mg $K_2S_2O_8$
6	211 mg Hexafluorbenzol	87,0	72 mg SDS	120 mg $K_2S_2O_8$
7	526 mg Olivenöl	80,0	72 mg SDS	120 mg $K_2O_2O_8$
8	159 mg Tetraethylsilan	74,2	200 mg CTMA ₂ -Tartrat	100 mg V50
9	566 mg Perfluoromethyl-decalin	74,3	200 mg CTMA ₂ -Tartrat	100 mg V50

Beispiel 10

Herstellung von Miniemulsionen mit polymerisierbaren Monomeren und einem Weichmacher als hydrophober inerte Substanz

6 g einer Monomermischung aus Styrol, Butylmethacrylat, Methylmethacrylat sowie Hydroxypropylmethacrylat wurde mit 1 g eines oligomeren Weichmachers (Polycaprolactam $M_w \approx 1000$) gemischt und wie oben beschrieben in 24 g H_2O mit 72 mg SDS (Natriumdodecylsulfat) emulgiert.

Es entstanden monodisperse, stabile Nanoteilchen mit $d = 105$ nm.

Beispiele 11 bis 14**Herstellung von Nanohybridpartikeln durch Polymerisation von Miniemulsionen****11.**

150 bis 600 mg CaCO_3 Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 80 nm (Fa. Solvay), die mit einer Monolage aus Stearinsäure versehen sind, wurden mit 6 g Styrol und 250 mg Hexadecan eine Stunde dispergiert. Diese Dispersion wurde zu 24 g Wasser und 200 mg Cetyltrimethylammoniumterephthalat (bzw. 72 mg SDS) gegeben und bei voller Magnetrührerstufe eine Stunde gemischt. Mit Hilfe eines Ultraschallstabs (1 Minute bei Stufe 5) wurde eine Miniemulsion hergestellt. Die Polymerisation fand bei 72°C statt, die Initiierung erfolgte mit 150 mg V-50 (bzw. 120 mg $\text{K}_2\text{O}_2\text{O}_8$). Nach 3 Stunden war die Reaktion beendet. In Fig. 2 ist die Prozedur zur Herstellung der Nanohybridpartikel schematisch dargestellt. Fig. 3 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme der resultierenden Nanohybridpartikel.

12.

Es wurde Butylacrylat statt Styrol als Monomer verwendet. Während die Filmbildungstemperatur von Polystyrol bei ca. 100°C liegt, zeichnet sich Polybutylacrylat mit -50°C durch eine niedrige Filmbildungstemperatur aus.

13.

Zur Vernetzung des Styrols wurden Polymerisationsreaktionen entsprechend Beispiel 11 mit bis zu 2% Diisopropenylbenzol durchgeführt, das dem Styrol beigemischt wurde. Eine Vernetzung des Butylacrylats erfolgte entsprechend Beispiel 12 durch Zugabe von Ethylenglycoldimethacrylat.

14.

Die Initiierung der Polymerisation von Styrol gemäß Beispiel 11 erfolgte durch 150 mg 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN). Dabei wurde das AIBN der Styrolphase beigemischt. Die Reaktionstemperatur betrug 65°C.

Beispiele 15 bis 16**Herstellung von Mikroemulsionen****15.**

6 g Styrol und 250 mg Tetraethylsilan wurden zu 24 g Wasser und 4,5 g CMTA₂-Tartrat gegeben und bei voller Magnetrührstufe eine Stunde gemischt. Mit Hilfe eines Ultraschallstabes (1 min bei Stufe 5) wurde eine stabile Mikroemulsion hergestellt. Die Polymerisation erfolgte mit 100 mg V50. Die Reaktionszeit war ca. 3 h. Der mittlere Durchmesser der durch Polymerisation entstandenen Latexteilchen betrug 15 nm.

16.

Als Tensid wurden 6 g SDS anstelle des CTMA₂-Tartrats verwendet. Es entstand eine transparente Mikroemulsion. Die Polymerisation erfolgte mit 120 mg K₂S₂O₈. Der resultierende Polymerlatex hatte eine mittlere Teilchengröße von 30 nm.

- 16 -

Ansprüche

1. Verfahren zur Stabilisierung von Mikro- oder Miniemulsionen umfassend eine Ölphase, die polymerisierbare Monomere enthält, und eine wässrige Phase unter Verwendung eines oberflächenaktiven Tensids und einer hydrophoben inerten Substanz, **dadurch gekennzeichnet**,
daß man als hydrophobe inerte Substanz eine oder mehrere wasserunlösliche Verbindungen derart einsetzt, daß eine osmotisch stabilisierte Mini- oder Mikroemulsion entsteht, mit der Maßgabe, daß die wasserunlöslichen Verbindungen verschieden sind von Hexadecan, Cetylalkohol, Dodecylmercaptan, langkettigen Alkylmethacrylaten sowie dem Farbstoff Blue 70.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**,
daß die wasserunlöslichen Verbindungen in einer Menge zugesetzt werden, um eine thermodynamisch stabile Emulsion mit einem vorbestimmten Teilchendurchmesser zu ergeben, die stabil gegenüber einer Änderung der Teilchengröße aufgrund von Ostwald-Reifung ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**,
daß die wasserunlöslichen Verbindungen ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus volatilen gegebenenfalls halogenierten Kohlenwasserstoffen, Silanen, Organosilanen, Siloxanen, langkettigen Estern, Ölen, hydrophoben Farbstoffmolekülen und verkappten Isocyanaten sowie oligomeren Polymerisations-, Polykondensations- und Polyadditionsprodukten.

- 17 -

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Ölphase in disperser Form vorliegt.
- 5 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Ölphase polymerisierbare organische Monomere enthält.
- 10 6. Verfahren nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß die polymerisierbaren organischen Monomere aus ethylenisch
ungesättigten Verbindungen ausgewählt werden.
- 15 7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß die polymerisierbaren organischen Monomere ausgewählt werden
aus einfach oder mehrfach ungesättigte Olefinen, Styrol, sub-
stituierten Styrolen, Acrylverbindungen und substituierten Acrylver-
bindungen sowie Gemischen von zwei oder mehreren derartiger
20 Verbindungen.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß eine wasserunlösliche Verbindung verwendet wird, die mit den
25 Komponenten der Ölphase und daraus gebildeten Polymerprodukten
kompatibel ist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
30 daß die wasserunlösliche Verbindung in einem Anteil von 0,1 bis
40 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion einge-
setzt wird.

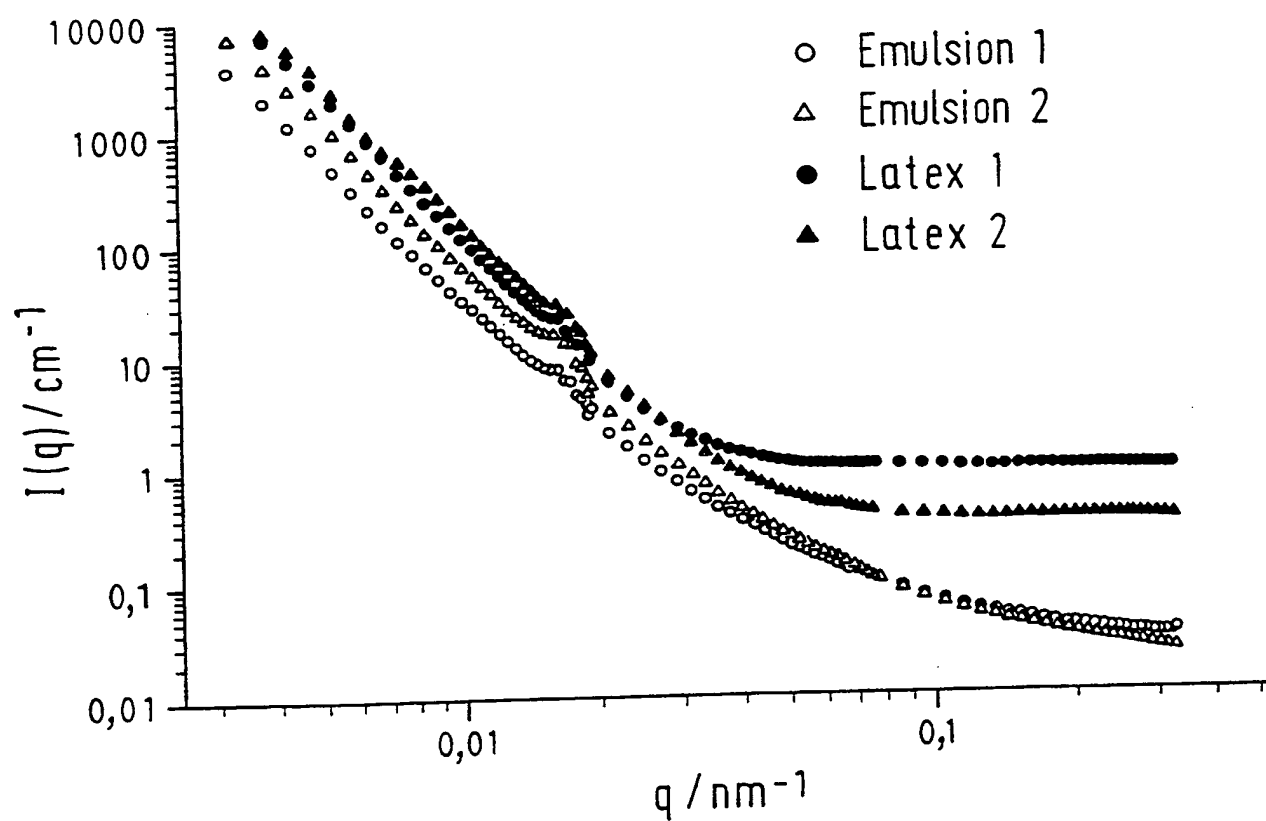
- 18 -

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Emulsion weiterhin darin dispergierte Feststoffpartikel enthält.
- 5 11. Verfahren nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Feststoffpartikel eine hydrophobe oder hydrophobisierte
Oberfläche aufweisen.
- 10 12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Feststoffpartikel eine mittlere Größe von 1 bis 250 nm
aufweisen.
- 15 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, weiterhin umfassend
das Polymerisieren der Emulsion ohne wesentliche Änderung des
Teilchendurchmessers.
- 20 14. Osmotisch stabilisierte Mini- oder Mikroemulsion umfassend eine
Ölphase, die polymerisierbare Monomere enthält, eine wässrige
Phase, ein oberflächenaktives Tensid und eine hydrophobe inerte
Substanz,
dadurch gekennzeichnet,
daß eine oder mehrere hydrophobe inerte Verbindungen in aus-
reichender Menge zur osmotischen Stabilisierung der Emulsion
25 vorhanden sind, mit der Maßgabe, daß die hydrophoben Verbindun-
gen verschieden sind von Hexadecan, Cetylalkohol, Dodecylmercap-
tan sowie langkettigen Alkylmethacrylaten.
- 30 15. Emulsion nach Anspruch 14,
dadurch gekennzeichnet,
daß sie für mindestens 2 Wochen bei Raumtemperatur stabil ist.

- 19 -

16. Emulsion nach Anspruch 14 oder 15,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Ölphase partikulär ist und darin dispergierte Feststoffpartikel
enthält.

Abb. 1



2 / 3

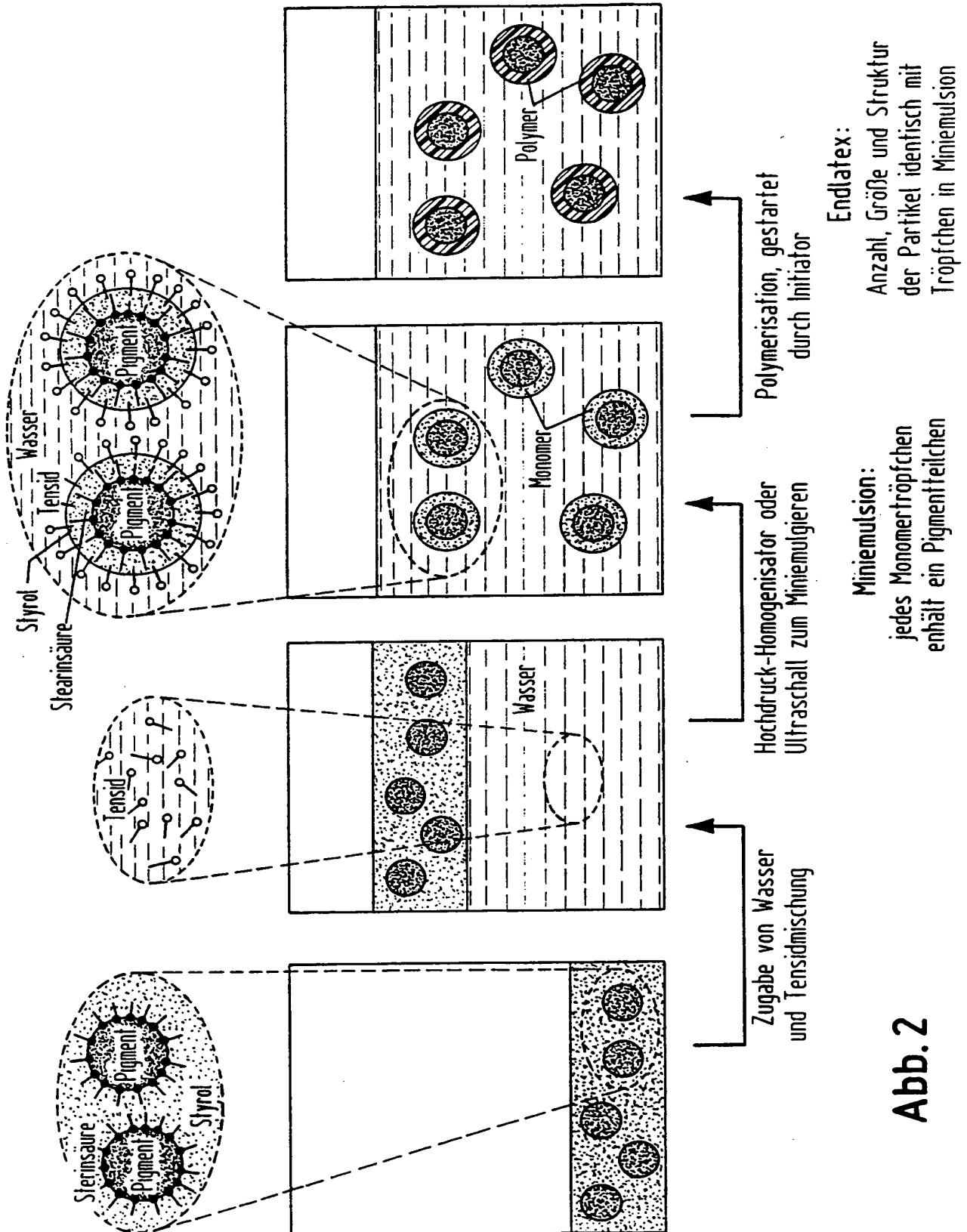


Abb. 2

WO 00/29451

PCT/EP99/08790

3/3

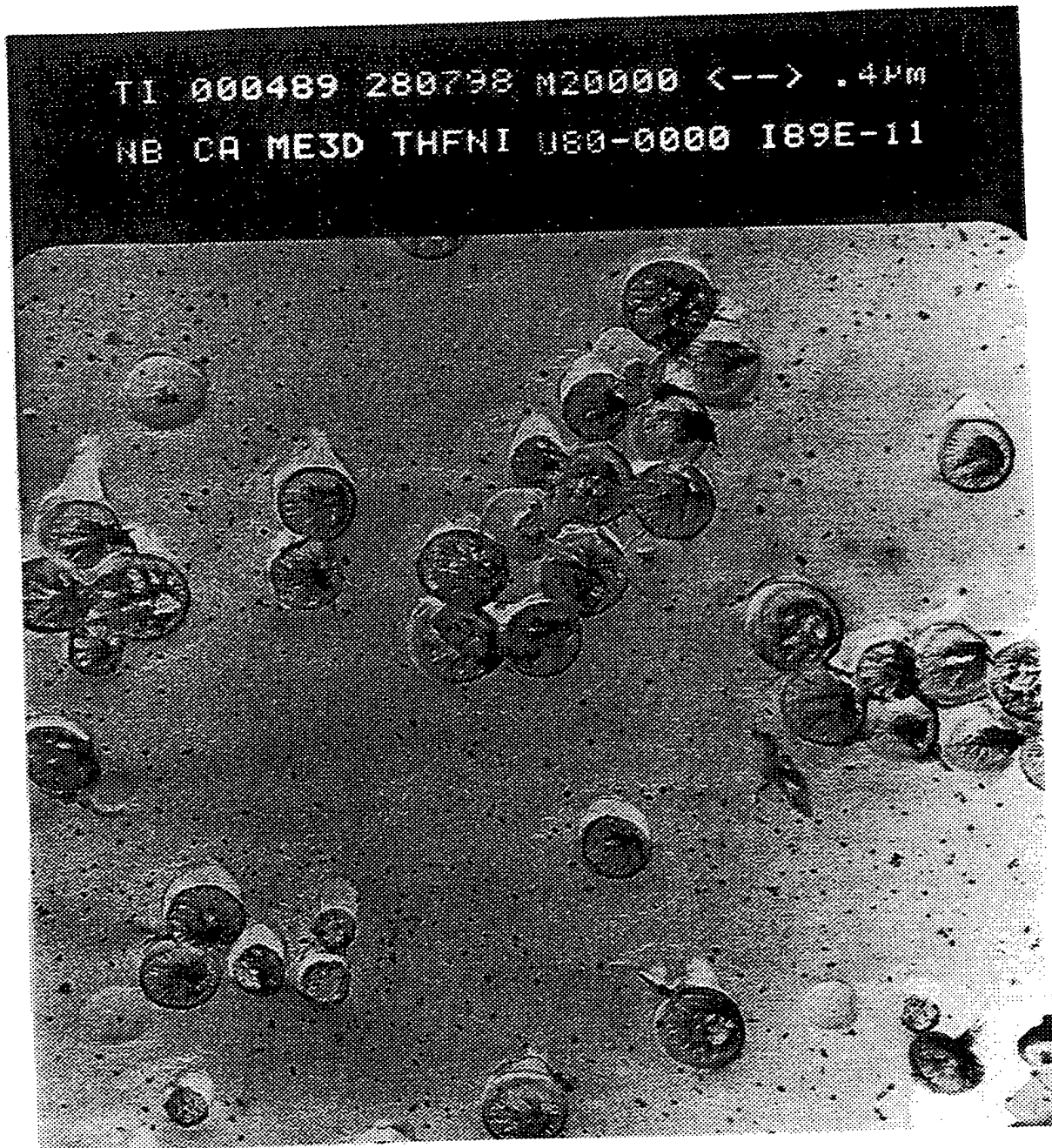


Abbildung 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Application No

PCT/E /08790

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F2/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 818 471 A (BASF) 14 January 1998 (1998-01-14) ---	
A	J. DELGADO: "MINIEMULSION COPOLYMERIZATION OF VINYL ACETATE AND BUTYL ACRYLATE. I. DIFFERENCES BETWEEN THE MINIEMULSION COPOLYMERIZATION AND THE EMULSION COPOLYMERIZATION PROCESSES." JOURNAL OF POL. SCIENCE-POL. SC. ED., vol. 24, 1985, pages 861-874, XP002128607 cited in the application --- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 January 2000

Date of mailing of the international search report

11/02/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/08790

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>D. MOURAN: "MINIEMULSION POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE WITH DODECYL MERCAPTAN AS COSURFACTANT." JOURNAL OF POL. SCIENCE-POL. CHEM. ED., vol. 34, 1996, pages 1073-1081, XP002128608 cited in the application -----</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/E/08790

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 818471 A	14-01-1998	DE 19628142 A	15-01-1998
		AU 2858597 A	22-01-1998
		BR 9703960 A	12-01-1999
		CN 1172812 A	11-02-1998
		JP 10060013 A	03-03-1998

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/08790

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F2/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 818 471 A (BASF) 14. Januar 1998 (1998-01-14) ---	
A	J. DELGADO: "MINIEMULSION COPOLYMERIZATION OF VINYL ACETATE AND BUTYL ACRYLATE. I. DIFFERENCES BETWEEN THE MINIEMULSION COPOLYMERIZATION AND THE EMULSION COPOLYMERIZATION PROCESSES." JOURNAL OF POL. SCIENCE-POL. SC. ED., Bd. 24, 1985, Seiten 861-874, XP002128607 in der Anmeldung erwähnt --- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. Januar 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11/02/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cauwenberg, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter.ionales Aktenzeichen

PCT/EP/08790

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>D. MOURAN: "MINIEMULSION POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE WITH DODECYL MERCAPTAN AS COSURFACTANT." JOURNAL OF POL. SCIENCE-POL. CHEM. ED., Bd. 34, 1996, Seiten 1073-1081, XP002128608 in der Anmeldung erwähnt -----</p>	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08790

im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 818471	A	14-01-1998	DE	19628142 A	15-01-1998
			AU	2858597 A	22-01-1998
			BR	9703960 A	12-01-1999
			CN	1172812 A	11-02-1998
			JP	10060013 A	03-03-1998
<hr/>					

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)